

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-1380

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 16/32

7325-4K

C 0 1 B 31/36

A 7003-4G

H 0 1 L 21/205

7739-4M

21/314

A 8518-4M

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平3-178665

(22)出願日

平成3年(1991)6月24日

(71)出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72)発明者 長澤 弘幸

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(72)発明者 山口 洋一

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(54)【発明の名称】 炭化ケイ素の成膜方法

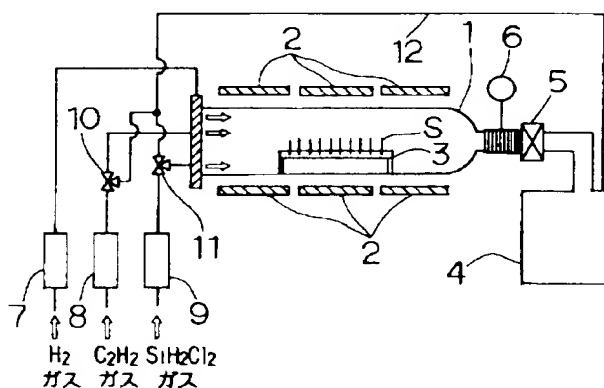
(57)【要約】

【目的】 ホットウォール方式の減圧CVD法において、膜厚、膜質の均質性及び膜表面の平坦性に優れた炭化ケイ素の成膜方法を提供する。

【構成】 ホットウォール方式を用いたCVD装置の反応管1内に基板Sを置き、前記反応管1をヒータ2で加熱しつつ排気ポンプ4により減圧して、ガス導入管により前記反応管1内に複数種のガスを導入することにより前記基板S上に炭化ケイ素を成膜する方法において、前記複数種のガスとして少なくともアセチレンガスとジクロロシランガスとを用いて、下記(A)及び(B)の操作を交互に繰り返すことにより前記基板S上に炭化ケイ素を成膜する方法。

(A) アセチレンガスを2秒以上導入する。

(B) ジクロロシランガスを3～12秒導入する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応管とそれを囲むヒータを有し、かつ前記反応管にガスを導入するガス導入管を備えたホットウォール方式を用いたCVD装置の前記反応管内に基板を置き、前記反応管を加熱しつつ、減圧下で、前記ガス導入管により反応管内に複数種のガスを導入することにより前記基板上に炭化ケイ素を成膜する方法において、前記複数種のガスとして少なくともアセチレンガスとジクロロシランガスとを用いて、下記(A)及び(B)の操作を交互に繰り返すことにより前記基板上に炭化ケイ素を成膜することを特徴とする炭化ケイ素の成膜方法。

(A) アセチレンガスを2秒以上導入する。

(B) ジクロロシランガスを3～12秒導入する。

【請求項2】 複数種のガスとして、アセチレンガス及びジクロロシランガスと、貴ガス及び水素ガスのうちから選ばれる少なくとも一種とを用いることを特徴とする請求項1記載の炭化ケイ素の成膜方法。

【請求項3】 請求項1又は請求項2記載の方法により得られた炭化ケイ素膜を用いたX線透過膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、X線マスクのX線透過膜や半導体デバイスの基板材料等にもちいられる炭化ケイ素(SiC)の成膜方法に係り、特にホットウォール方式の減圧CVD法による炭化ケイ素の成膜方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ホットウォール方式の減圧CVD法による炭化ケイ素を成膜する方法は、図1に示すような装置を用いて行うことができる(例えば、特開平2-262324号公報参照)。

【0003】図1に示す装置を用いて、原料ガスとしてアセチレン( $C_2H_2$ )ガス及びジクロロシラン( $SiH_2Cl_2$ )ガス、さらに希釈ガスとして水素( $H_2$ )ガスをを用いた場合の炭化ケイ素の成膜方法を示す。先ず、反応管1内の基板保持ポート3上に基板Sを複数枚垂直に立て、排気ポンプ4を作動させて反応管1内を減圧し、ヒータ2により反応管1内を昇温する。ここで、ヒータ2は反応管1内の温度分布を制御しやすいように3つに分かれ、それぞれ独立して温度制御できるようになっている。

【0005】次に、水素ガスを反応管1内に導入し、さらに、3方向弁10及び11を切り換えてアセチレンガス及びジクロロシランガスを同時に反応管1内に導入することにより、基板S上に炭化ケイ素(SiC)を成膜する。この際、水素ガス、アセチレンガス及びジクロロシランガスの流量は、マスフローコントローラ7、8及び9により制御する。また、反応管1内の圧力は、ピラニゲージ6により測定し、バタフライバルブ5により制御する。

【0006】このようなホットウォール方式の減圧CVD法による炭化ケイ素の成膜方法は、基板の均一な加熱が容易であり、1回あたりの炭化ケイ素を成膜できる基板の枚数も多く、量産性に優れた方法である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記ホットウォール方式の減圧CVD法では、一般に反応管として石英ガラスを用いるために、反応管の温度は1100℃以下に限定される。このため、炭化ケイ素を成膜し得る原料ガスとしてアセチレン系ガス及びジクロロシラン系ガスのような低温でも反応性に富むガスが採用される。ところが、このようなアセチレン系ガス及びジクロロシラン系ガスを原料ガスとして同時に反応管に導入すると、反応管内の気相中にて著しい炭化ケイ素の生成が起こり、そのため、反応管内において原料ガスの濃度分布が生じてしまう。この原料ガスの濃度分布は基板間で炭化ケイ素膜の膜厚均一性、膜質均一性を損なわせる原因となる。

【0008】また、気相中では炭化ケイ素と同時にケイ素( $Si$ )も生成されるため、基板上に成長した炭化ケイ素膜中に余分なケイ素原子が混入し、膜の可視光透過率を悪くし、炭化ケイ素の成長速度の制御性も損なうという問題も生じる。さらに、成膜される炭化ケイ素は無配向の多結晶となるため、結晶方向に対する成長速度の異方性により膜表面の平坦性は悪化するという欠点もある。

【0009】したがって、本発明の目的は、ホットウォール方式の減圧CVD法において、膜厚及び膜質の高い均一性、さらに、膜表面の平坦性にも優れた炭化ケイ素(SiC)の成膜方法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために成されたものであり、本発明の炭化ケイ素の成膜方法は、反応管とそれを囲むヒータを有し、かつ前記反応管にガスを導入するガス導入管を備えたホットウォール方式を用いたCVD装置の前記反応管内に基板を置き、前記反応管を加熱しつつ、減圧下で、前記ガス導入管により反応管内に複数種のガスを導入することにより前記基板上に炭化ケイ素を成膜する方法において、前記複数種のガスとして少なくともアセチレンガスとジクロロシランガスとを用いて、下記(A)及び(B)の操作を交互に繰り返すことにより前記基板上に炭化ケイ素を成膜することを特徴としている。

(A) アセチレンガスを2秒以上導入する。

(B) ジクロロシランガスを3～12秒導入する。

## 【0011】

【作用】ホットウォール方式の減圧CVD法において、アセチレンガスを2秒以上導入し、ジクロロシランガスを3～12秒導入する操作を交互に繰り返すことにより、反応管内の気相中でのアセチレンガスとジクロロシ

ランガスとの反応は抑制され、反応管内でのガス濃度は均一なものとなる。

【0012】また、基板表面にはアセチレン分子とジクロロシラン分子とが交互に照射されるので、基板表面に照射されたガス分子は基板表面に吸着され、そこで反応して炭化ケイ素（SiC）が生成される。さらに、炭化ケイ素の成膜は基板表面に吸着された分子の反応により起こるため、基板として結晶性基板を用いた場合、その基板の結晶性を引き継いだ炭化ケイ素が成膜できる。つまり、結晶性基板上では炭化ケイ素のエピタキシャル成長又は、配向した多結晶の成長が可能となる。

【0013】ここで、アセチレンガスを2秒以上導入する理由は、2秒未満では反応管内にアセチレンガスが十分に供給されないからであり、ジクロロシランガスを3～12秒導入する理由は、3秒未満では炭化ケイ素が成膜されず、12秒を越えると針状の炭化ケイ素の成長が起こり、膜表面の平坦性が悪くなるからである。

【0014】さらに、反応管内において炭化ケイ素生成反応に寄与しないガス、例えば、貴ガス（ケリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノン）や水素を希釈ガスとして用いることにより、反応管内の気相中の原料ガスの分圧が低減され、たとえば、ジクロロシランの熱分解によりもたらされるケイ素（Si）クラスターの膜中への混入を減少することができる。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1）基板として、直径 $76 \pm 0.5$  mm（3インチ）、厚さ $380 \pm 10$   $\mu$ mのシリコンウェーハ（面方位（111）、比抵抗 $0.5 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、n-タイプ）を用いた。また、原料ガスとしてアセチレン（C

$\text{H}_2$ ）ガスとジクロロシラン（ $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ）ガスとを用い、希釈ガスとして水素（ $\text{H}_2$ ）ガスを用いた。

【0016】本実施例は、図1に示す抵抗加熱方式によるホットウォール方式の減圧CVD装置により炭化ケイ素を成膜した。図1に示すように、反応管1内の基板保持ポート3上に基板Sを5mm間隔で計33枚垂直に立て、排気ポンプ4を作動させて反応管1内を $1.0 \times 10^{-6}$  Torr以下の真空にし、ヒータ2により反応管1内の温度を $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲まで昇温した。ここで、ヒータ2は反応管1内の温度分布の制御しやすいように3つに分かれ、それぞれ独立して温度制御できるようになっている。

【0017】次に、水素ガスを反応管1内に導入し、さらに、（A）3方向弁10を操作してアセチレンガスを2秒～60秒反応管1内に導入した後、再び3方向弁10を操作して、アセチレンガスをバイパスライン12に流し、排気ポンプ4にて排気した。（B）続いて3方向弁11を操作してジクロロシランガスを3～12秒反応管1内に導入した後、再び3方向弁11を操作して、ジクロロシランガスをバイパスライン12に流し、排気ポンプ4に排気した。そして、この（A）及び（B）の操作を交互に600回以上繰り返した。

【0018】この際、反応管1内のガスは排気ポンプ4により排気され、反応管1内の圧力は、ピラニゲージ6により測定し、バタフライバルブ5により制御した。また、水素ガス、アセチレンガス及びジクロロシランガスの流量は、マスフローコントローラ7、8及び9により制御した。この炭化ケイ素の成膜を2ロット行った。このときの炭化ケイ素の成膜条件を表1に示す。

【0019】

【表1】

基 板		Si(111)ウエーハ
成 長 温 度		900～1100℃
原料ガスの 分圧	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.2～5.0mTorr
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.2～5.0mTorr
1 サイクル あたりのガス 導入時間	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3～12秒
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2～60秒
ガ ス 流 量	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2 sccm
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	10sccm
H <sub>2</sub> 重 量		300～1000sccm
反 応 炉 内 全 圧		0.035～0.17Torr

【0020】本実施例により得られた炭化ケイ素膜の基板間での膜厚ばらつき（最大値－最小値）を測定した結果を図2のA<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>に示す。ここで、A<sub>1</sub>は1回目、A<sub>2</sub>は2回目に炭化ケイ素を成膜したときの測定値である。また、基板位置はガス導入口に面した基板を基準とした。この結果から、膜厚ばらつきは平均膜厚の3パーセント以内であった。また、1回目の炭化ケイ素膜について、基板面内での膜厚ばらつき（最大値－最小値）及び屈折率を測定した。その結果を図3のA<sub>1</sub>及び図4のA<sub>1</sub>に示す。この結果から、膜厚ばらつきは平均膜厚の0.5パーセント以内であり、屈折率は基板面内で2.63と一定であった。

【0021】さらに、膜の表面あらさを中心線平均あらさRa（JIS B0601）により測定したところ、Raは、8nmと小さいものであった。なお、本実施例により得られた炭化ケイ素膜は下地の結晶性を引き継いだエピタキシャル層であり、反射高速電子線回折法（RHEED）による観察からは積層欠陥や双晶のない高品質の単結晶であることが確認され、可視光の透過性にも優れたものであった。

【0022】また、図5はアセチレンガスの導入時間を

10秒と一定としたときのジクロロシランガスの導入時間に対する上記（A）及び（B）1操作（1サイクル）当りの炭化ケイ素膜の成長速度である。この結果から、ジクロロシランガスの導入時間が3秒から12秒の範囲では、炭化ケイ素の成長速度は0.8nm/サイクルと一定であり、炭化ケイ素の膜厚は、交互ガス導入のサイクル数によって正確に制御することが可能である。

【0023】（実施例2）基板として、直径76±0.5mm（3インチ）、厚さ380±10μmのシリコンウエーハ（面方位（100）、比抵抗0.5～10Ω・cm、n-タイプ）を用いた他は実施例1と同様にし、炭化ケイ素を成膜した。その結果、膜厚ばらつき、表面あらさ及び屈折率等は実施例1と同様の値を示し、膜の成長速度の制御性、可視光の透過性にも優れていた。

【0024】また、得られた炭化ケイ素膜をRHEED観察したところRHEED像はリング状を示し多結晶であることがわかった。これは、基板として面方位（100）のシリコンウエーハを用いたからであるが、この多結晶は配向しており、下地の結晶性を引き継いだ炭化ケイ素膜となっていた。実施例1及び実施例2では希釈ガ

スとして水素ガスを用いたが、水素ガスの代わりに、貴ガス（ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノン）を用いても同様な結果が得られる。

【0025】（比較例）水素ガス、アセチレンガス及びジクロロシランガスを同時に反応管に導入した他は、実施例1と同様にして炭化ケイ素を成膜したところ、炭化ケイ素の生成反応は起こるが膜は形成されず、炭化ケイ

素ウイスキーとなってしまった。そこで、表2に示す成膜条件で、水素ガス、アセチレンガス及びジクロロシランガスを同時に反応管に導入して炭化ケイ素を成膜した。この炭化ケイ素の成膜を3ロット行った。

【0026】

【表2】

基 板		Si(111)ウェーハ
成 長 温 度		900℃
原料ガスの 流量	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	200sccm
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	30sccm
原料ガスの流速		114cm / 秒
反 応 炉 内 圧 力		0.13Torr

【0027】基板間の膜厚ばらつき（最大値－最小値）を実施例1と共に図2のB<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>に示す。ここで、B<sub>1</sub>は1回目、B<sub>2</sub>は2回目、B<sub>3</sub>は3回目に炭化ケイ素を成膜したときの測定値である。この結果から膜厚ばらつきは平均膜厚の9パーセント以上であった。また、1回目の炭化ケイ素について、基板面内での膜厚ばらつき（最大値－最小値）及び屈折率を測定した。その結果を図3のB<sub>1</sub>及び図4のB<sub>1</sub>に示す。この結果から、膜厚ばらつきは平均膜厚の15%にも達し、屈折率も大きく変化していた。さらに、RHEED像はリング状を示し多結晶であることがわかった。そして、この多結晶は、配向していなかった。

【0028】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の炭化ケイ素の成膜方法によれば、反応管内にアセチレンガスとジクロロシランガスを交互に繰り返して導入することにより成膜した炭化ケイ素膜は、膜厚及び膜質の高い均一性を有し、膜表面の平坦性、結晶性、制御性に優れたものとなる。また、本発明の炭化ケイ素の成膜方法により成膜された炭化ケイ素膜は、基板表面に吸着した分子の反応により形成されるため、基板として結晶性基板を用いた場合、その基板の結晶性を引き継いだエピタキシャル成長又は、配向した多結晶の成長が可能となる。

【0029】さらに、反応管内において炭化ケイ素生成反応に寄与しない貴ガスや水素ガスをを用いることに

より、反応管内の気相中での原料ガスの分圧が低減され、ケイ素クラスターの膜中への混入を減少することができ、化学量論的組成を有する炭化ケイ素（SiC）を成膜することができる。したがって、本発明により成膜された炭化ケイ素膜は、X線マスクのX線透過膜や半導体デバイスの基板材料として好ましく用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ホットウォール方式のCVD装置の概略図。

【図2】実施例及び比較例の基板間での膜厚ばらつきを示す図。

【図3】実施例及び比較例の基板面内での膜厚ばらつきを示す図。

【図4】実施例及び比較例の基板面内で屈折率を示す図。

【図5】炭化ケイ素膜の成長速度を示す図。

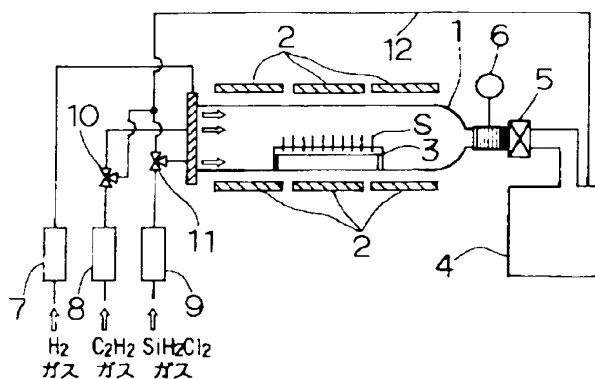
【符号の説明】

- S 基板
- 1 反応管
- 2 ヒーター
- 3 基板保持ポート
- 4 排気ポンプ
- 5 バタフライバルブ
- 6 ピラニゲージ
- 7 マスフローコントローラー

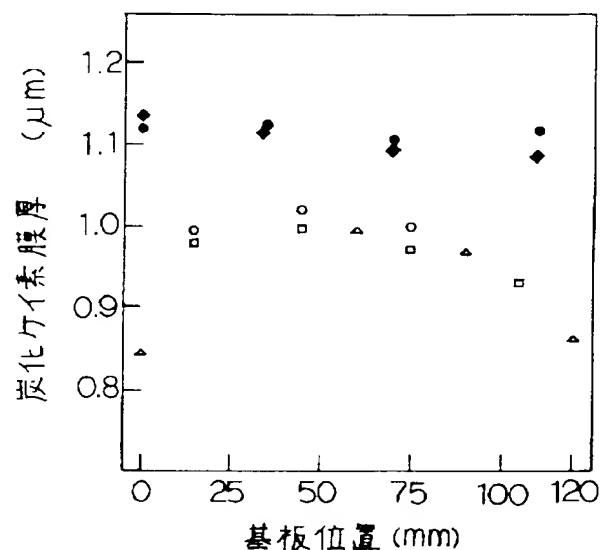
- 8 マスフローコントローラー  
 9 マスフローコントローラー  
 10 3方向弁

- 11 3方向弁  
 12 バイパスライン

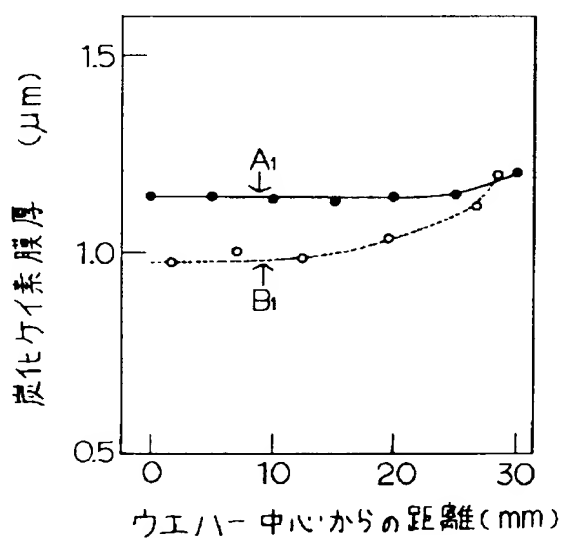
【図1】



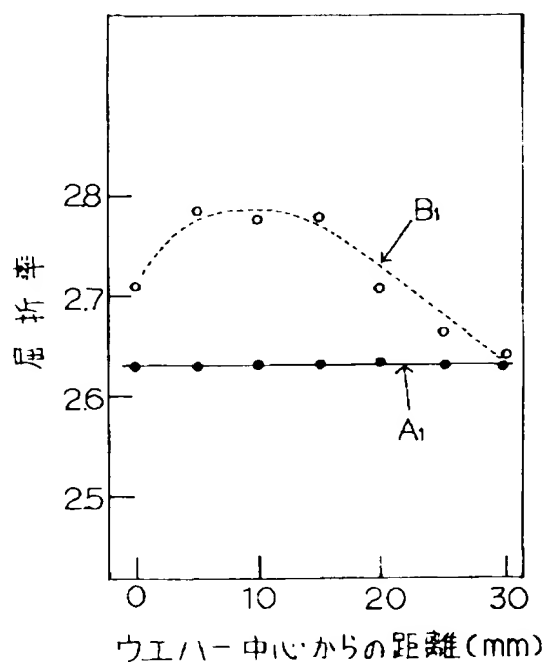
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

